

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭56-40824

⑤① Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

②④④公告 昭和56年(1981) 9月24日

G 03 F 7/10

7267-2H

G 03 C 5/00

6791-2H

発明の数 1

(全14頁)

1

2

⑤④支持材料上でコピーを作る方法

審 判 昭55-16521

②①特 願 昭47-46858

②②出 願 昭47(1972)5月11日

公 開 昭47-46102

④③昭47(1972)12月27日

優先権主張 ③②1971年5月13日③③西ドイツ(D
E)④①P 2123702.5⑦②発 明 者 ジークリート・パウエル
ドイツ連邦共和国ハーン/タウヌ
ス・アム・ゾンネンベルク12⑦②発 明 者 ヘルガ・ジコラ
ドイツ連邦共和国ヴィースバーデ
ン・ビーブリツヒ・ヤーンストラ
ーセ16⑦①出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国フランクフルト/
マイン80⑦④代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ
フ

⑤⑥引用文献

特 開 昭46-2121(JP,A)

米国特許 3043695(US,A)

米国特許 3469982(US,A)

米国特許 3518087(US,A)

⑤⑦特許請求の範囲

1 暫定的支持体上の、主として高分子結合剤と鎖状重合可能なエチレン系不飽和化合物と光重合開始剤からなる熱可塑性光重合可能層からなる層転移材料を用い、支持材料上にコピーを作る方法において、光重合可能層と暫定的支持体との間に150℃以下の温度に加熱する際に粘着性にならず、暫定的支持体よりも強く光重合可能層に付着しかつ空気中の酸素に対し僅かな透過性を有するに

すぎない薄い分離層を有する層転移材料を使用し、光重合可能層の自由表面を加熱下に支持材料の表面に貼付し、暫定的支持体を引き剥がし、次いで光重合可能層を画像により露光し、現像すること

5 を特徴とする支持材料上にコピーを作る方法。

発明の詳細な説明

本発明は、支持体と、他の基体に乾式転移するのに適当な光重合可能層とを有する感光性層転移材料に関する。

10 このような材料は、例えば米国特許第3469982号明細書から公知である。このものは、殊にプリント配線、凹版印刷版用エッチングリザーブの製造に、印刷版の部分的エッチングのためその他に使用され、このような用途には溶液もしくは分散液から層を普通に設けたものよりも著しい利点を有する。層転移は、露呈しているか

15 もしくは場合により存在する保護フィルムを引き剥がすことによつて露呈させた感光性層の表面を、加熱及び加圧下に、最終的な基体上へ貼付し、中

20 間支持体、一般に透明なプラスチックシートを、露光した後に感光性層から引き剥がす方法で行なわれる。

同様の原理に従つて操作しかつ同様の材料を使用する色試験法はドイツ特許公開明細書第

25 1923989号に記載されている。この方法では4つの基本色に着色された層を別個の一時的支持体上に作り、順番に最終的層支持体上へ転写し、ここで露光しかつ現像する。しかしながらこの方法では層の転移が湿った膨潤状態で行なわれる、つまり親水性で水に膨潤可能な複写層しか使用できない。更に、層は転移後、引続き処理することができるようになる前に差当り乾燥しなければならない。

最初に挙げた材料及び乾式層転移法の欠点は、十分な付着を得るためには感光層と最終的基体との貼付を加熱下に行なわねばならない点にある。あとで、中間支持体を複写層から引き剥がすこと

3

ができるようにするためには、中間支持体は常に、最終的基体よりも僅かに複写層に付着しなければならない。貼付の間に複写層は軟くなるかないしは粘着性になるので、その中間支持体に対する付着は増加することができ、それにより事情によつては引き剥がす場合に複写層が破損することがある。

層の露光は一般に、中間支持体が引き剥がされる前に、中間支持体を通して行なわれる。これは、このシートの透明度及び視覚的均質性に高度の要求が課せられることを意味する。層転移材料の機械的安定性及び引裂き強度の理由から支持シートは特定の最低厚さを有しなければならないので、それぞれの場合接触複写の際に、原図と感光性層との間の距離によつて解像力の著しいロスが生じる。支持シート露光前に引き剥がすと実際に直接接触及びそれと共にコピーの最適鮮明度の前提条件が達成される。しかしながらこの場合には、頻繁に原図が、貼付することによつて軟化された複写層と付着し、もはやこの複写層からきれいに分離されない。

本発明の目的は、層転移材料の光重合可能層が暫定的支持体から最終的支持体材料上へ転移されかつ鮮明度のロスなしの複写及び原図の申分のない分離ならびに空气中酸素の存在における複写を可能ならしめる、支持材料上でコピーを作る方法を提案することであつた。

本発明は、暫定的支持体上の、主として高分子結合剤と鎖状重合可能なエチレン系不飽和化合物と光重合開始剤からなる熱可塑性光重合可能層からなる層転移材料を用い、支持材料上にコピーを作る方法に関する。本発明による材料は、光重合可能層と暫定的支持体よりも強く光重合可能層に付着しかつ空气中の酸素に対し僅かな透過性を有するにすぎない薄い分離層を有する層転移材料を使用し、光重合可能層の自由表面を加熱下に支持材料の表面に貼付し、暫定的支持体を引き剥がし、次いで光重合可能層を画像により露光し、現像することを特徴とする。

本発明方法は、光重合可能層と暫定的支持体との間に、150℃以下の温度に加熱する際に粘着性にならず、暫定的支持体よりも光重合可能層に強く付着しかつ空气中の酸素に対し僅かな透過性を有するにすぎない薄い分離層を有する層転移材

4

料を使用しかつ暫定的支持体を露光前に引き剥がすことを特徴とする。

本発明による材料中に含まれている分離層によつて、中間支持体が使用された貼付温度の高さと5は独立に常にほぼ等しい力を費してきれいに引き剥がすことができる。分離層の露呈された表面は貼付した後は軟くならないし粘着性にもならないので、分離層は、複写前に加熱しない他の光重合可能層のように、原図と密に接触させて露光することができる。分離層は非常に薄く、つまり厚さ約0.1～5μ、特に0.5～2μであるので、分離層は実際にもはや解像力のロスを生じない。分離層は適当な現像剤を使用すれば、露光の際に可溶性のままであるかないしは可溶性になつた層部分と一緒に除かれる。

分離層は非常に異なる種類の物質から成つてもよい。その溶解度特性は有利に光重合可能層の溶解度特性に一致させる。この光重合可能層を有機溶剤もしくはその蒸気で現像しようとする場合には、分離層はこれらの溶剤に可溶であるかもしくは少なくとも膨潤可能でなければならない。同じことは、有利に使用される。水溶液もしくはアルカリ水溶液で現像可能の層についても言える。それぞれの場合に、分離層は使用した現像液に可溶であるかもしくは膨潤可能でなければならない。

分離層の製造のためには特に高分子の有機物質が、それを用いて必要とされる僅かな厚さの特に均一な層を作ることができるために適当である。天然及び合成の高分子物質、殊に最高50%の単位が芳香族置換分を含有している脂肪族連鎖を有するものを使用することができる。適当な高分子物質の例は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、スチロール/マレイン酸の共重合体、ビニルエーテル/無水マレイン酸の共重合体、及びマレイネート樹脂である。

しかし分離層は全部もしくは部分的に低分子のフィルム形成性有機物質、例えばサポンのような湿潤剤、蔗糖のような可溶性炭水化物その他（これらの物質が約150℃までの温度に加熱した場合に粘着性にならないかしくは軟化しない限り）より成つていてもよい。

適当な層の例は米国特許第3469982号明細書に記載されている。

重要なのは、光重合可能層が熱可塑性であるこ

5

と、つまり該層が約150℃までの温度で行なわれる貼付の条件下で軟化もしくは粘着性になることである。公知光重合体層の大部分はこの性質を有するが、公知層の一部はなお改質することができる。これは簡単な方法で熱可塑性結合剤の添加によつて行なうかもしくは既に結合剤を含有する層の場合には相溶性の可塑剤を入れることによつて行なうことができる。

重合可能な化合物としては、光により重合するビニル化合物もしくはビニリデン化合物が使用される。適当な重合しうる化合物は公知であり、例えば米国特許第270863号及び同第3060023号明細書に記載されている。例はアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えばジグリセリンジアクリレート、グアヤコールグリセリンエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2・2-ジメチロールブタノール-(3)-ジアクリレート及びデスモフエン型のヒドロキシル基含有ポリエステルジアクリレートないしはメタクリレートである。更に、このような重合可能な化合物の初期重合体、例えばそれ自体なお重合可能な基を含有するアリルエステルの初期重合体が光重合体層に対する添加物として適当である。一般に、2つ又は多数の重合可能な基を含有する化合物がすぐれている。

更に、光重合体層は少なくとも1種の光重合開始剤を含有している。適当な開始剤は例えばヒドラゾン、5員の含窒素ヘテロ環式化合物、メルカプト化合物、ピリリウム塩もしくはチオピリリウム塩、多核キノン、種々のケトンの協働混合物、色素/レッドックス系及び特定のアクリジーン、フェナジーン及びキノキサリン化合物である。

結合剤は、層を好んで使用される弱アルカリ性現像剤溶液で現像することができるようにするためには、特に含水アルカリに可溶であるかもしくは少なくとも膨潤可能でなければならない。適当なのは、例えばポリアミド、ポリビニルアセテート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルグチラール、不飽和ポリエステル、スチロール/無水マレイン酸の共重合体、マレイネート樹脂及びテルペンフエノール樹脂である。

複写層には更に染料、顔料、重合開始剤、色素形成体及び水素供与体を添加することができる。

6

殊に材料を多色印刷版用の色試験法において使用する場合には、複写層に十分な量の染料もしくは顔料を加えねばならない。一般に、これらの量は全固形層成分の約1~30重量%の間にある。

使用される顔料ないしは染料は、試し刷り見本を作る場合には、一組の感光性材料が3つもしくは4つの基本色、即ち青緑、重、黄及び場合により黒で得られるように選択される。色はコダックのカラースケールもしくはドイツ規準色DIN 16508、16509及び16538に従つて選択することができる。顔料は、多色印刷の場合相応する印刷インキにおいて使用されると同じであつてもよい。

すべての顔料は複写層中に均一に分散されており、特に5μ以下の粒径を有していなければならない。

適当な染料ないしは顔料の例は次のとおりである：

ビクトリア・ビュア・ブルーBO(C.I. 42595)、オーラミンO(C.I. 41000)、ファット・ブラックHB(C.I. 26150)、モノライト・エローGT(C.I. ピグメント・エロー12)、パーマネント・エローGR(C.I. ピグメント・エロー17)、パーマネント・エローHR(C.I. ピグメント・エロー83)、パーマネント・カーミンFBB(C.I. ピグメント・レッド146)、ホスタバームレッドESB(C.I. ピグメント・バイオレット19)、パーマネント・ルビーFBH(C.I. ピグメント・レッド11)、ファステル・ピンクBスプラ(C.I. ピグメント・レッド81)、モナストラル・ファースト・ブルーB(C.I. ピグメント・ブルー16)、モナストラル・ブルーB(C.I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB(C.I. ピグメント・ブラック1)及びカーボン。括弧内の記載は、“カラー・インデックス”第2版における番号もしくは分類を表わす。

複写層はその使用目的により厚さ約1~60μであつてもよい。複写層を銅含有基体上に貼付する場合には、複写層は付着を改良するために少量の有機硫黄化合物、例えば2-メルカプト-ペンズチアゾールを含有することができる。

分離層で被覆された複写層の側には、紙葉状な

7

いしは帯状物状の可撓性中間支持体が存在する。この中間層は透明な材料、例えばプラスチックシートもしくは透明紙より成るかもしくは不透明な材料、例えば顔料配合のプラスチックシート、紙もしくは金属箔より成つていてもよい。公知の層転移材料とは異なり、むしろ活性光線不透過性であるのが有利である。それというのもこの場合には同様に不透過性の被覆紙との組合せで層の他方の側に、被覆紙もしくは支持体を分離するまで危険なしに昼光で取扱うことのできる材料が作られるからである。多くの場合、特定のプラスチック製シート、例えばポリエステルシートを使用するのが有利であり、該シートは可撓性、寸法安定性、特に平滑な表面及び僅かな付着性のような特別な機械的性質のためこの目的に対し極めて適当である。

支持体は、その性状及び層転移材料の他の成分の種類にもよるが約5〜数100 μ mの厚さを有していてもよく、この場合約20〜100 μ mの厚さが一般にすぐれている。

特に、感光性複写層は貯蔵の際に、支持体に対する側に不純化や損傷に対して保護するために薄い被覆シートを有する。被覆シートは支持体と同じか又は類似の材料より成つていてもよいが、必ずしも寸法安定である必要はなかつ支持体よりも容易に層から分離されねばならない。被覆シート材料としては例えばシリコーン紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフルオールエチレンシートが適当である。被覆シートの厚さは約5〜100 μ mであつてもよい。

本発明による層転移材料は、支持体上に分離層材料の溶液を施し、乾燥し、その後感光性複写層を、分離層を溶解しない溶剤から施すかもしくは支持体を分離層で被覆し、被覆シートを感光性層で被覆し、両方のシートを相互に貼合せることによつて製造される。

本発明による層転移材料はこの状態では非常に長く貯蔵できかつ安定である。

本発明による層転移材料の使用は次のようにして行なわれる：層転移材料の被覆シートを除き、感光性層を加圧、加温下に基体上に貼付する。これは米国特許第3469982号明細書に記載されている方法で行なうことができる。その後、中間支持体を引き剥がし、複写層を公知方法で原図

8

の下方で接触状態で露光し、次いで現像する。現像は同様に公知方法で溶剤もしくは現像液、特にアルカリ水溶液で拭くかもしくは溶剤蒸気で処理することによつて行なわれる。

5 基体は露呈せる個所を使用により保存するかしくは常法でエッチングし、静電氣的にもしくは通電せずに金属被覆するかしくは陽極処理することができる。

本発明による層転移材料の主な用途は、プリント配線、凹版もしくは凸版の印刷版、ネームプレート、積分回路の製造、型部分エッチング並びに多色試し刷り見本、オフセット印刷版及びスクリーン印刷ステンシルの製造である。

次例は本発明による層転移材料の実施例を説明するものである。重量部 (Gt) 及び容量部 (Vt) はg対mlの関係にある。実施例の前にある処方I〜IXは、本発明による材料用分離層の製造に使用された被覆液である。

処方I

20

ゼラチン	5.5 重量部
ナトリウムアルキルアールスルホネート	0.0 3 5 重量部
エタノール	1.8 2 重量部
水	9.2 6 4 5 重量部

処方II

30

ポリビニルアルコール	1.5 重量部
エトキシ化磷酸オレイルエステル	0.1 5 重量部
水	4 8.5 重量部

処方III

35

サポニン	5.0 重量部
水	9 5.0 重量部
エチルバイオレット	0.0 2 重量部

処方IV

9

10

蔗 糖	5.0 重量部	9-フエニル-アクリジン	0.05 重量部
カルボキシメチルセルロース	5.0 重量部	2-メルカプト-ベンズチアゾール	0.05 重量部
ソルビン酸	0.5 重量部	スプラノール-G L (C.I. 50335)	0.02 重量部
サポニン	5.0 重量部	エチレングリコールモノエチルエーテル	13.0 重量部
水	484.5 重量部		

処方V

メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体 (GAF Corp. 社の (GANTREZ AN-119))	3.0 重量部	を、ゼラチン (処方I) より成る厚さ0.5~1μの分離層を備えた厚さ37μの2軸延伸せるポリエチレンテレフタレートシート上へ振飛ばし、乾燥する。引続き、こうして得られた表面に、厚さ25μのポリエチレンより成る保護シートを軽度の圧力下に室温で貼付する。感光性複写層はこのサンドイッチ形で非常に長く保存ないしは輸送することができる。	
サポニン	0.3 重量部		
水	97.0 重量部		

処方VI

平均分子量1500、酸価300を有するスチロール/マレイン酸共重合体	10.0 重量部	銅/A1のバイメタル板の保存剤を除去した銅表面をスライム白堊で粗面化し、トリクロルエチレンで脱脂し、1.5%の硝酸中へ30秒浸漬することによつてその酸化物層を除去する。付着を改良するために、これを2-メルカプト-ベンズチアゾールの2%アルコール溶液で処理する。次に、感光性材料のポリエチレン保護シートを除去し、露呈せるフォトレジスト層の表面を乾燥金属表面上に積層する。次いで、ポリエステル支持体シートを引き剥がす。ネガチフ原図の下方でノイ・アイゼンブルグ在スタウブ社の5KWのキセノン点光源ランプで1分間露光し、	
1-4-ブタンジオール	1.0 重量部		
エチレングリコールモノブチルエーテル	89.0 重量部		

処方VII

融点126~140℃、酸価約165のマレイネート樹脂 (ビースパーデン・ビーブリツヒ在ライヒホルド・アルベルト・ヘミー社の Alresat 618c)	5.0 重量部		
エチレングリコールモノエチルエーテル	95.0 重量部		

例 1

次のものより成るコーティング液:

1-1-1-トリメチロール-エタノートリアクリレート	1.4 重量部		
平均分子量40000及び酸価90~115のメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	1.4 重量部		
1-6-ジ-ヒドロキシエトキシヘキサン	0.2 重量部		
		35	より成るアルカリ水溶液 (pH 11.3) で現像し、その後塩化鉄 (III) エッチング液で2.5~3分間エッチングする。
			塩化メチレンでエッチングリザーブを除去した後、銅/A1のバイメタル板は印刷可能となる。ポリエステル支持体の代りに、不透明な材料、
			メタ珪酸ナトリウム非水和物 15.0 重量部
			ポリグリコール6000 3.0 重量部
			レビュリン酸 0.6 重量部
			水酸化ストロンチウム8水和物 0.3 重量部
			水 1000 重量部

11

例えば紙、金属箔もしくは顔料添加シートを支持体材料として使用することもできる。この場合、処理は同じである。

例 2

次のものより成るコーティング液

メチルメタクリレートとN-
(p-トルオールスルホニル)
-カルバミン酸-(β -メタ
クリロイルオキシ)-エチル
エステル(重量比65:35)
より成る共重合体(酸価60)

1.4 重量部

ペンタエリスリットトリメタ
クリレートとセバシン酸ジク
ロリドとの反応によつて得ら
れたヘキサメタクリレート

2.0 重量部

6・4'・4'-トリメトキシ-
2・3-ジフェニルキノキサ
リン

0.1 重量部

2-メルカプト-ベンズチア
ゾール

0.05 重量部

スプラノールブルーGL

0.02 重量部

エチレングリコールモノエチ
ルエーテル

19.0 重量部

を、ゼラチン(処方I)の厚さ1~2 μ の層を備
えた、厚さ37 μ の2軸延伸せるポリエチレンテ
レフタレートシート上へ振飛ばし、乾燥する。

次に、この表面にポリエチレンより成る厚さ
25 μ の保護シートを軽度の圧力下に貼付する。

プリント配線を製造するためには次のように操
作する:

保存剤を除去した、貼付せる銅皮膜を有するブ
ラスチック板より成る支持体の銅表面を、スライ
ム白堊で擦ることによつて粗面化し、トリクロル
エチレンで脱脂し、1.5%の硝酸中に浸漬するこ
とによつてその酸化物層を除去し、付着を改良す
るために2-メルカプト-ベンズチアゾールの2
%アルコール溶液で処理する。

次に、感光性材料のポリエチレン保護シートを
除去し、露呈せる光重合体層の表面を乾燥金属表
面上へ積層する。引続き、ポリエステルシートを
引き剥がす。ネガチブ原図の下方で、60×60
cmの面上にフィリップスTL-AK-40W/
05型の蛍光灯13個を配置含有するソリゲン
-ワルド在モル社の管形露光装置を用い3分間露

12

光し、例1に記載した現像剤を用いて1分間現像
する。

42°Be'の塩化鉄(III)溶液を用いて20分
間エッチングする。

5 例 3

次のものより成るコーティング液:

1・1・1-トリメチロール
-エタントリアクリレート

70.0 重量部

10 平均分子量40000及び酸
価90~115のメチルメタ
クリレートとメタクリル酸と
からの共重合体

70.0 重量部

ジエチレングリコールモノヘ
キシルエーテル

10.0 重量部

15 9-フェニル-アクリジン

2.0 重量部

4-ジメチルアミノ-ベンザ
ルアセトン

1.25 重量部

スプラノールブルーGL

5.0 重量部

20 エチレングリコールモノエチ
ルエーテル

325.0 重量部

を、ポリビニルアルコール(処方II)より成る厚
さ1~2 μ の分離層を備えている厚さ25 μ の2
軸延伸せるポリエステルシート上へ振飛ばす。乾
燥した後、層重量は17g/m²である。引続き表
面をダストに対して保護するためにポリエチレン
シートを貼付する。

識別するためにこの乾燥レジストフィルムは符
号Xを有する。

比較のため同じコーティング液を直接に厚さ25
 μ のポリエステルシート上へ施す:試料フィル
ムは符号Yを有する。これはその構造が米国特許
第3469982号の実施例に類似である。感光
性複写層の重量は同様に17g/m²である。保護
のために、層の表面に同様に厚さ25 μ のポリエ
チレンシートを積層する。

解像力を調べるために次のように実施する:

双方の場合に、ポリエチレン保護シートを除去
し、露呈せる表面を約120℃で軽度の圧力下に、
ブラッシングせるアルミニウム(その凹溝の深さ
は25 μ である)上に積層する。

Xの場合にはポリエステルシートを除去する。

次いで両方の試料を、解像力の測定のために使

13

用されるトラウンロイトのドクトル・J・ハイデンハイム社の格子テスト板(Neg. 番号1391)の下方で1分間露光する。

光源としては例1によるキセノン点光源ランプを使用する。

フィルム試料Xは直ちに、試料Yはポリエステル支持体シートを除去した後、画像存在個所と不在個所とを識別するために例1に記載した現像剤で拭く。引き続き水で洗い、乾燥する。

解像力は次のとおりである：

Xに対して：20.8本/mm(定数0.048mm)

Yに対して：0.98本/mm(定数1.02mm)

例 4

次のものより成るコーティング液：

トリメチルプロパントリアクリレート 8.0重量部

マレイネート樹脂(ウィースバーデン・ビーブリツヒ在ライヒホルト・アルベルト・ヘミー社のA lresat 618c) 1 4.0重量部

6・4'・4''ートリメトキシ-2・3-ジフェニルキノキサリン 0.2重量部

トリ-(4-(3-メチルフェニルアミノ)-フェニル)-メチルアセテート 0.1重量部

エチレングリコールモノメチルエーテル 3 0.0重量部

を、ポリビニルアルコール(処方II)でコーティングせるポリエステルシート上に塗布し、層重量が20g/m²になるようにする。

次に、銅膜を貼付せるプラスチックシートより成る支持体のきれいにした銅表面に製造せる乾燥レジストフィルムを積層し、サンドイッチ体からポリエステルシートを引き剥がし、光重合体層をネガティブ原図の下方で1分間例1により露光する。例1に記載した溶液で拭くことにより現像し、その後42°Be'の塩化鉄(III)溶液で30分間エッチングする。

例 5

次のものより成るコーティング液：

エチレングリコールモノエチルエーテル 6 0.0重量部

14

トリメチロールプロパントリアクリレート 1 4.0重量部

平均分子量35000、酸価約125を有するメチルメタクリレートとメタクリル酸とからの共重合体 1 4.0重量部

ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル 2.0重量部

9-フェニルアクリジン 0.07重量部

4-ジメチルアミノベンザールアセトン 10 0.07重量部

例4に記載された染料 0.2重量部

平均分子量1500、酸価300及び軟化温度120℃を有するスチロールと無水マレイン酸とからの共重合体 15 1.4重量部

を、ポリビニルアルコール(処方II)でコーティングした硬質PVCシート上に塗布して層重量17.5g/m²にする。

そこで、複写層を陽極酸化せるアルミニウム(その酸化物層はスプラノールブルーGLで着色されている)を積層し、支持体シートを引き剥がし、ポジティブ原図の下方で例1により1.5分間露光する。同様に例1におけるように現像し、次いで20%の苛性ソーダ溶液で45秒間エッチングする。メチルエチルケトンでエッチングリザーブを除去した後コントラストに富む画像が認められ、これはネームプレートとして使用することができる。

例 6

例5によるフィルム試料をアセトンで脱脂せる平らなガラス板上に積層し、支持シートを引き剥がし、複写層をコントラストに富む線原図の下方で例1により3分間露光し、次に例1に述べた溶液を用いて現像する。その後、3分間後露光し、露呈せるガラス表面を48%の含水弗化水素酸で2分間エッチングする。次いで水で洗浄し、エッチングリザーブをメチルエチルケトンで除去する。

例 7

フィルム試料を、例5に記載したコーティング液を用い5.5g/m²の乾燥重量の調節下に作り、次いで保存剤を除去した真鍮/クロムの印刷版支持体上に積層する。支持体シートを引き剥がし、複写層をポジティブ原図の下方で3分間例1に応じ

15

て露光する。次に例1におけるように現像し、露呈せるクロムを、 CaCl_2 4.2.4%、 ZnCl_2 9.8%、 HCl 11.0.8%及び H_2O 37%より成る溶液で2分以内にエッチングし、エッチングリザーブをメチルエチルケトンを用いて除去する。引き続き、1%の磷酸で拭き、油性インキを擦り込む。マルチメタル板はこの形で印刷可能である。

例 8

次のものより成るコーティング液：

エチレングリコールモノエチルエーテル	60.0重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	14.0重量部
平均分子量35000、酸価約125を有するメチルメタクリレートとメタクリル酸とからの共重合体	14.0重量部
1・2-ベンジアカリジン	0.2重量部
ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	2.0重量部
4-ジメチルアミノ-ベンザールアセトン	0.07重量部
2-メルカプト-ベンズオキサゾール	0.2重量部
例4に記載した染料	0.2重量部

を、ポリビニルアルコール(処方Ⅱ)でコーティングしたポリスチロールシート上に、乾燥層重量17.0g/m²になるまで塗布する。

そこで、複写層を、アセトンで脱脂したステンレス鋼上に積層し、支持体シートを引き剥がし、ネガチブ原図の下方で3分間例1に応じて露光する。例1による溶液で拭くことにより現像し、42°Be'の塩化鉄(Ⅲ)溶液で(80℃で3分間)エッチングし、30%の硝酸で短時間拭き、水で洗浄し、エッチングリザーブを引き続きメチルエチルケトンで除去する。

生じたレリーフ画像は深さ約200μであり、印刷版として使用することができる。

例 9

例8によるフィルムを、磨き砂で粗面化せるポリアセタール紙(ファルブウエルケ・ヘキスト社のHostaform C)上に貼付し、支持体シートを

16

引き剥がし、複写層を線画原図の下方で3分間例1により露光する。次に、例1におけるように現像し、露呈せる表面を濃硝酸で30分間エッチングする。水で洗浄し、エッチングリザーブをメチルエチルケトンで除去する。生じたレリーフ像は深さ100μであり、印刷版として使用することができる。

例 10

例8によるフィルムをきれいにした1段の亜鉛エッチング板上に貼付し、支持体シートを引き剥がし、複写層をネガチブ原図の下方で2分間例1により露光する。その後、例1に記載された現像剤で現像し、露光せる亜鉛表面を5分間6%の硝酸でエッチングする。こうして生じた形は書籍印刷に適當である。

例 11

例5のコーティング液に、2・2・4-トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネート1モルとイソプロパノール2モルとからの反応生成物0.2重量部を加え、溶液をポリビニルアルコールでコーティングせるポリエステルシート(処方Ⅱ)上に塗布し、乾燥する。層重量：18g/m²。そこで、複写層を保存剤を除去せるアルミニウム/銅/クロムのトライメタル板上に約120℃で軽い圧力下に積層する。次いで、支持体シートを引き剥がし、複写層をポジチブ原図の下方で3分間例1により露光する。例1に記載したようにして現像し、その後クロムを例9による急速エッチング液を用いて3分間エッチングする。エッチングリザーブをメチルエチルケトンで除去し、板表面を1%の磷酸で拭き、油性インキを擦り込む。トライメタル板はこの形で印刷可能である。

例 12

次のものより成るコーティング液：

2・2・4-トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネート1モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート2モルとからの反応生成物	5.6重量部
--	--------

メチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート及びメタクリル酸(重量比150:750:360)からの酸価173~178を有するターポリマー	5.6重量部
--	--------

17

トリエチレングリコールジアセテート	0.5 重量部
9-フエニルーアクリジン	0.1 重量部
例4に記載された染料	0.06 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	30.0 重量部

を、ポリビニルアルコール(処方Ⅱ)でコーティングしたアセチルセルロースシート上に塗布し、乾燥する。層重量は 17.6 g/m^2 である。プリント配線の製造は例4により行なう。

例 13

例8によるコーティング液をポリエチレンシート上に塗布し、 17.5 g/m^2 の乾燥重量になるようにする。

第2工程で処方Ⅶによる溶液を厚さ 25μ のポリエステルシート上に塗布し、乾燥する。乾燥重量： $1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 。

そこで、感光性複写層を、同様に含水アルカリで現像可能な分離層上に積層し、得られるフィルムエレメントはさきに記載した実施例に応じエッチングリザーブを製造するのに使用することができる。

例 14

顔料着色せる厚さ 100μ の硬質PVCシート及びポリエチレンで塗被せる紙(この方法で耐水性にされていた)を、処方Ⅱによる溶液でコーティングし、乾燥する。

その後、例5に述べたコーティング液を振飛ばす。この場合、乾燥重量は必要に応じ $12 \sim 60 \text{ g/m}^2$ の間に調節することができる。複写層の表面は、厚さ 25μ のポリエチレンシートを積層することによりダストに対して保護する。

エッチングリザーブの製造のためには、最初に記載した実施例と同様に行なう。

例 15

次のものより成るコーティング液：

例1に記載した結合剤	1.4 重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	1.4 重量部
9-フエニルーアクリジン	0.04 重量部
メチルフタリルエチルグリコレート(モンサント・ケミカル社の Santiazar M17)	0.1 重量部

18

エチレングリコールモノエチルエーテル	3.25 重量部
アセトン	1.5 重量部
顔料分散液	0.48 重量部

下記のものを磨砕することにより製造した：

モナストラブルーB(C. I. ピグメント・ブルー：15)	16.0 重量部
例1に記載された結合剤	10.0 重量部
ナトリウムスルホコハク酸のジオクチルエステル	1.0 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	85.0 重量部

を、ポリビニルアルコール(処方Ⅱ)より成る厚さ $1 \sim 2 \mu$ の分離層を備えた、2軸延伸せる厚さ 75μ のポリエチレンテレフタレートシート上に、ドクターバーを用いて塗布し、乾燥する。乾燥重量は 13 g/m^2 である。

エッチングリザーブの製造はさきに記載した実施例のようにして行なう。

例 16

次のものより成るコーティング液：

メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びアクリル化グリシジルメタクリレート1：1：1からの共重合体(米国特許第3418295号明細書の例9により製造)	15.00 重量部
トリエチレングリコールジアクリレート	2.34 重量部
2-第三ブチルーアントラキノ	1.41 重量部
トリクロルエチレン	100.00 重量部

を、マレイネート樹脂(処方Ⅶ)の厚さ $1 \sim 2 \mu$ の分離層を備えている厚さ 25μ のポリプロピレン上に塗布し、乾燥する。感光性複写層の層重量は約 8 g/m^2 である。

そこで、表面をポリエチレンシートで積層することによりダスト及び機械的損傷に対して保護する。

エッチングリザーブを作るためには、上記実施

19

例におけると同様に操作する。

例 17

分離層の利点を次の実験によつて立証する：

米国特許第3469982号明細書にする層転移材料（ウイルミントン在エー・アイ・ジュボン社のRiston 5型）のポリエチレン保護シートを除去し、露呈せる層表面をメーカーにより推奨された方法できれいにした銅支持体上に積層する。

例3により格子テスト板の下方で露光し、それに引続きトリクロルエチレンで現像する。解像力は5本/mm（定数0.200）である。

第2の実験において同様に実施するが、ただポリエステル支持体シートを露光前に引き剥がす。この場合には、原図は直接に層表面上に接している。

上記のように露光し、現像する。解像力を測定したい場合には、格子エレメントが同じ太さ（深さ）を有しないことないしは現像工程の間部分的に完全に洗除されたことを確める。

従つて、レジスト像の非単一性は解像力の測定を許さない。

この結果は、原図が露光工程の間部分的に層表面上に接着されていて、これにより画像個所の異なる硬化が行なわれたことに帰することができる。

この現像はすべての熱可塑性複写層に特徴的なものである。

例 18

次のものより成るコーティング液：

トリメチロールプロパントリアクリレート	1 4.0 重量部
平均分子量35000、酸価120～125を有するメチルメタクリレートとメタクリル酸とからの共重合体	1 4.0 重量部
例5に記載したスチロール／無水マレイン酸の共重合体	1.4 重量部
9-フエニルアクリジン	0.2 重量部
ジエチルグリコールモノヘキシルエーテル	2.0 重量部
4-ジメチルアミノベンゼンアセトン	0.07 重量部
スプラノールブルーGL	0.2 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	6 0.0 重量部

20

を、ポリビニルアルコール（処方Ⅱ）より成る厚さ1～2μmの分離層を備えた、2軸延伸せる厚さ25μmのポリエステルシート上に塗布する。層重量は乾燥後17.5g/m²である。次に、ゼラチンで片側を予備コーティングせるモノフィルのペルロン織物を、光重合体層は織物の一方の側に強固に付着するが、他の側はゼラチンによつて被覆されるように載せる。プレセンシタイジングせるスクリーン印刷材料は、この形で長く貯蔵できる。スクリーン印刷ステンシルを作るためには次のように実施する：

ポリエステル支持体シートを引き剥がし、ポジチブ原図の下方で2分間例1に応じて露光し、例1の如くに現像する。こうして得られたステンシルは高い磨滅強さ及びすぐれた輪郭鮮明度によつてすぐれている。

ゼラチンで予備コーティングせる織物の代りに、もとの織物自体を、シートで裏打して、使用することもできる。シートとしては、例えばポリエステルないしはポリプロピレン（付着助剤層を有するかもしくは有しない）が適当である。

積層は次のようにして行なう：

選択せるスクリーン印刷織物を例えば厚さ25μmのポリプロピレンシートに載せ、その上に再び、中間層を介してフレキシブルな支持体に固着せる光重合体層を載せる。次いで、サンドイッチ体を2個の搾りロール（そのうち1個は90℃に加熱されている）に供給して複合体を作る。

ステンシルを作るためには支持体シートを引き剥がし、次いでポジチブ原図の下方で2分間例1に応じて露光する。ポリプロピレンシートを除去する。

この方法で製造せるステンシルは、最初に記載したと同じ高い品質を有する。

例 19

次のものより成るコーティング液：

ゼラチン	5 5.0 重量部
エタノール	1 8.2 重量部
ナトリウムアルキルアリアルスルホネート	0.35 重量部
水	9 2 6.4 5 重量部

を、一連の厚さ75μmのポリエチレンテレフタレ

21

ートシート上に、ドクターバーを用いて塗布し、乾燥状態における被膜の重量が $1.0 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ になるようにする。乾燥後、シートは更に加工するために保存する。

引続き、次の4つの感光性コーティング液を製造する：

- (I) 平均分子量35000及び酸価90~115を有するメチルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体 1 4.0重量部
- トリメチロールプロパントリアクリレート 1 4.0重量部
- 9-フエニル-アクリジン 0.4重量部
- ジエチルグリコールモノヘキシルエーテル 2.0重量部
- 4-ジメチルアミノ-ベンザールアセトン 0.25重量部
- エチレングリコールモノエチルエーテル 1 3.0重量部
- ビクトリア・ピュア・ブルーBO(C.I. 42595) 0.6重量部

(II) (I)と同じであるが、青色染料の代りにガイギ社のグラゾール・ファースト・ルビン2BL 0.8重量部を有する溶液、

(III) (I)と同じであるが、オーラミンO(C.I. 41000) 0.8重量部を有する溶液、

(IV) (I)と同じであるが、ファット・ブラックHB(C.I. 26150) 1.0重量部を有する溶液。

次に溶液(I)、(II)、(III)及び(IV)のそれぞれを、上述30したようにゼラチンで予備コーティングしたポリエステルシートのコーティング側にドクターバーを用いて塗布する。

被膜重量は 100°C で2分間乾燥した後 $13 \sim 15 \text{ g/m}^2$ である。

色のテストは得られた4つの感光性材料を用いて次のように実施する：

青緑色に着色したシートを、コーティングした側を下にして適当な撮影シート、例えばドイツ特許第1228414号明細書により前処理したポリ40エステルシート上に載せ、それと 82°C で僅かな圧力下で結合する。

層成形体を放冷し、最初のポリエステル支持体を引き剥がす。引続き感光性材料を記録器中で、

22

例えばキセノン光源を有するNu Arc "Flip Sop" プレートマーカ、モデルFT26L中で高い強度の紫外光源の下方で一組の網版のネガチフ減色版の青緑色版下方で露光する。画像は次の水溶液を用いて現像する：

- メタ珪酸ナトリウム非水和物 1 5.0重量部
- ポリグリコール6000 3.0重量部
- 10 レビュリン酸 0.6重量部
- 水酸化ストロンチウム8水和物 0.3重量部
- 水 1000.0重量部

15 次に、黄色に着色した感光性材料を青緑色像で覆われた撮影板上に載せ、ポリエステル支持体を引き剥がし、感光性層を記録器中で露光し、次いで現像する。露光はオリジナルの単色版の下方で行なう。

20 同様にして黄色の部分カラー像を黄色に着色せる複写材料を用いて作り、最後に黒色の部分カラー像を黒色した複写材料を用いて作る。

オリジナルの正確な有色写像が得られる。

例 20

25 4つの感光性光重合体溶液を、次のものより成る原液：

- 例19に記載したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 1 4.0重量部
- トリメチロールプロパントリアクリレート 1 4.0重量部
- 4'-4''-ジメトキシ-2,3-ジフエニルキノキサリン 0.4重量部
- 35 ポリエチレングリコール1500 2.0重量部
- アセトン 1 5.0重量部
- エチレングリコールモノエチルエーテル 3 2.5重量部

を、次に記載する顔料分散液と混合することによって作る。

原液A 8.05重量部に、次の量の相応する顔料分散液を加える：

23

青緑色	0.50 重量部
深紅色	0.80 重量部
黄 色	1.00 重量部
黒 色	0.50 重量部

個々の分散液は次の組成を有する：

黄 色：	エチレングリコールモノエチルエーテル	5 2.0 重量部
	湿潤剤としてのナトリウムスルホコハク酸のジオクチルエステル	1.5 重量部
	パーマネント・エロー GG (C. I. ピグメント・エロー 17)	7.5 重量部
	パーマネント・エロー GR (C. I. ピグメント・エロー 13)	7.5 重量部
	原液 A におけると同じ結合剤	2 1.5 重量部
深紅色：	エチレングリコールモノエチルエーテル	4 9.0 重量部
	ナトリウムスルホコハク酸のジオクチルエステル	1.6 重量部
	パーマネント・カーミン FBB (C. I. ピグメント・レッド 146)	1 2.0 重量部
	原液 A におけると同じ結合剤	2 3.75 重量部
青緑色：	エチレングリコールモノエチルエーテル	8 5.0 重量部
	ナトリウムスルチコハク酸のジオクチルエステル	1.0 重量部
	モナストラルブルー B (C. I. ピグメント・ブルー 15)	1 6.0 重量部
	原液 A におけると同じ結合剤	1 0.0 重量部
黒 色：	エチレングリコールモノエチルエーテル	1 0.0 重量部
	カーボンブラック	1 0.0 重量部
	原液 A におけると同じ結合剤	2.45 重量部

24

分散液は次のようにして作る：

顔料をエチレングリコールモノエチルエーテル及び湿潤剤で濡らし、結合剤をエチレングリコールモノエチルエーテル中の 35% 溶液の形で加え、5 混合物をボールミルもしくは他の適当なミル中で所望の大きさに粉碎する。

有色センシタイジング液をその都度、1~2 g/m²の厚さのポリビニルアルコール層で予めコーティングした厚さ 75 μ のポリエステルシート上に 10 に塗布する。

感光性層は有利に 12~14 μ の厚さを有する。該層を、ポリエチレンより成る被覆体により損傷に対して保護する。

感光性材料から、例 19 に記載した方法により 15 4 色試刷版を作る。

例 21

4 つの基本色に着色された感光性材料の組を例 20 におけるようにして作る。

次に 4 つの着色された材料のそれぞれを上記の 20 石刷支持体、例えば例 19 に撮影シートとして使用されたような前処理せるポリエステルシートを積層する。得られる層成形体を一對の加熱された印刷ローラの間に通し、短時間冷却し、暫定的なポリエステル支持体を引き剥がす。

25 こうして得た感光性印刷シートを、相応する減色版ネガチブを通して露光し、例 19 におけるように現像し、1%の含水磷酸で処理し、アラビヤゴムの水溶液で保存する。

引続き、こうして得られた印刷版を用い、常用 30 のオフセット印刷機で相応する印刷インキを用いて種々の部分カラー像を重ねて印刷し、その結果これは多色カラー印刷を生じる。

例 22

感光性コーティング液を例 20 におけるように作り、この場合には董色の顔料を使用する。溶液を、35 ポリビニルアルコールで予備コーティングした厚さ 25 μ のポリエステルシート上に塗布し、被膜重量が 13 g/m²になるまで乾燥する。

感光性材料を、コーティングされた側を下方にし 40 て陽極酸化せるアルミニウム箔上に載せ、120℃で加圧下にこれと強固に結合する。冷却後にポリエステル支持体を引き剥がす。

引続き、得られた印刷版をコントラストに富む写真ネガチブを通して紫外光源（例えば炭素アーク

25

ク灯)を用いて露光し、例19におけるように現像する。

1%の含水磷酸で処理した後、印刷版は常用のオフセット印刷機で印刷することができる。

ブラッシング、サンドブラスト、エッチングもしくは珪酸塩で前処理したアルミニウムもしくはステンレス鋼を支持体材料として使用しても同様の結果が得られる。

記載された方法によれば全ページ大の印刷版を作ることができるが、本方法はもちろん既に前処理された印刷版を補充もしくは改良するためにも使用することができる。

感光性層は含水アルカリで現像されるので、既に存在する光重合されたかもしくは光交叉結合せる画像部分を損なう慮はない。

例 23

感光性コーティング液を、例20におけるように重色の顔料を使用して製造し、ポリビニルアルコールで予備コーティングせる厚さ75 μ のポリエステルシート上に振飛ばして層乾燥重量が13.5 20 g/m²になるようにする。

感光性材料を、コーティングした側を下方にして陽極酸化せるアルミニウムシート上に塗布し、

120℃で加圧下にこれと強固に結合する。冷却後、ポリエステル支持体を引き剥がす。引続き、得られる印刷版をコントラストに富む写真ネガチプを通して紫外光源を用いて露光し、例19におけるように現像する。1%の磷酸で処理した後、印刷版は常用のオフセット印刷機で印刷できる。

この印刷版からは10000枚の申分のない印刷物が作られる。

ブラッシング、サンドブラスト、エッチングもしくは珪酸塩で前処理したアルミニウム並びにステンレス鋼を支持体として用いても匹敵する結果が得られる。

例 24

ポリエステル、ポリスチロールもしくはポリエチレンシートもしくはポリエチレンでコーティングせる紙をポリビニルアルコール水溶液を塗布する。この場合、厚さ1~2 μ の分離層が相応する表面上に得られる。予備コーティングせる材料を更に使用するために保存する。

原液Aは次の成分から製造する：

26

平均分子量20000及び酸価180を有するスチロール/無水マレイン酸の共重合体 14.0重量部

トリメチロールエタントリアクリレート 14.0重量部

メチルフタルエチルグリコレート 2.0重量部

キサントン 0.4重量部

ベンジル 0.1重量部

ミヒラーのケトン 0.1重量部

アセトン 15.0重量部

エチレングリコールモノエチルエーテル 32.5重量部

濾過した原液Aそれぞれ8.05部に、次の量の種々の顔料分散液を加える：

青緑色 0.5重量部

重色 0.8重量部

黄色 1.0重量部

黒色 0.5重量部

分散液は例20に記載された組成を有する。

着色せるコーティング液をその都度13.0g/m²の厚さになるまで予備コーティングせるシート上にドクターバーを用いて塗布し、100℃で2分間乾燥する。

次に着色せる感光材料を例19に記載したように処理して3色もしくは4色の試刷版を作る。

例 25

次の成分を混合することにより合計100重量部のコーティング液を作る：

ポリビニルアルコール 2.0重量部

アニオン湿潤剤 0.35~0.50重量部

微細な珪酸 0.2~2.0重量部

水 77.15~77.00重量部

この場合、珪酸は艶消し剤として使用される。混合した後、分散液を澄明なポリエステルシート

27

上にドクターバー $\#6$ を用いて塗布して乾燥重量 $1.8\text{ g}/\text{m}^2$ になるようにする。シートを更に処理するために保存する。

光重合可能のコーティング液を次の成分から製造する：

例19に記載されたメチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体	1 4.0 重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	1 4.0 重量部
ポリエチレングリコール	2.0 重量部
6-メトキシ-2,3-ジフェニルキノキサリン	0.4 重量部
アセトン	1 5.0 重量部
エチレングリコールモノエチルエーテル	3 2.5 重量部

完全に溶解した後、例20に記載された顔料分散液を用いて着色せるコーティング液を作る。溶液を上述の予備コーティングしたポリエステルシート上に乾燥重量が約 $1.3\text{ g}/\text{m}^2$ になるまでドクターバー $\#12$ を用いて塗布する。

次に、感光性材料を例19におけるように処理して多色試刷版を作る。

例 26

多数のポリエステルシートもしくはポリスチロ

28

ールシートに、例25に記載した分離層を重ねる。光重合可能のコーティング液を次の成分から製造する：

5 例19に記載のメチルメタクリレート／メタクリル酸の共重合体	1 4.0 重量部
トリメチロールエタントリアクリレート	1 4.0 重量部
10 ポリエチレングリコール	2.0 重量部
例25に記載された珪酸	0.2 ~ 2.0 重量部
9-フェニルアクリジン	0.4 重量部
アセトン	1 5.0 重量部
15 エチレングリコールモノエチルエーテル	3 2.5 重量部

完全に混合した後、例20に記載された種々の顔料分散液を4つの異なる着色せるコーティング液を製造するために加える。溶液を予備コーティングせる支持体シート上に乾燥層重量が約 $1.3\text{ g}/\text{m}^2$ になるまで塗布する。次いで、感光性材料を例22に記載した方法で処理して多色画像を得る。

着色せる試験画像は、添加せる珪酸のため艶消25し表面を有する。